

半導体化学センサによるpH測定を応用したすきま腐食の解析に関する研究

| | |
|-----|---|
| 著者 | 野瀬 清美 |
| 雑誌名 | 東北大学電通談話会記録 |
| 巻 | 90 |
| 号 | 1 |
| ページ | 18-21 |
| 発行年 | 2021-08-20 |
| URL | http://hdl.handle.net/10097/00132800 |

博士学位論文要約（令和3年3月）

半導体化学センサによる pH 測定を応用したすきま腐食の解析に関する研究

野瀬 清美

指導教員：吉信 達夫， 研究指導教員：宮本 浩一郎

A Study on the Analysis of Crevice Corrosion of Stainless Steel Based on pH Measurement with a Semiconductor Chemical Sensor

Kiyomi NOSE

Supervisor: Tatsuo YOSHINOBU, Research Advisor: Ko-ichiro MIYAMOTO

The propagation and repassivation processes in crevice corrosion of SUS304 stainless steel were investigated by applying pH measurement using a semiconductor chemical sensor. The pH value measured by the sensor developed in this study was not affected by Fe^{2+} , Cr^{3+} and Ni^{2+} , and it was experimentally demonstrated that the present method could be applied to measure the pH value in a concentrated metal chloride environment. The pH value of the artificial seawater and 1/10 artificial seawater in the crevice (pH_c) became as low as <1 when corrosion progressed to the entire crevice. When pH_c increased to 2.5-3.0, propagation of crevice corrosion was ceased by repassivation. By using the semiconductor chemical sensor, distributions of the potential and pH in the crevice could be estimated before and after occurrence of crevice corrosion, respectively.

1. はじめに

ステンレス鋼は、その表面に形成される不働態皮膜によって耐食性を有し、様々な用途に広く用いられている。しかし、 Cl^- を含む環境中で皮膜が局部的に破壊されると、孔食やすきま腐食などの局部腐食が発生する。すきま腐食は孔食に比べて発生しやすく¹⁾、またその発生や進展状況が外観から確認できないこと、さらに実構造物の多くはすきま構造を排除することが難しいなどの理由から、すきま腐食が問題となることが多い。このすきま腐食の進展や再不働態化には、電位、電流およびすきま内 pH が相互に関連しあうと考えられる。しかし、すきま部はその間隔が $10\mu\text{m}$ 以下と非常に狭く、ガラス電極や指示薬を用いた従来方法では、時々刻々と変化するすきま内 pH を捉えることが困難であった。

そこで、本研究では、その極狭領域の pH 測定に半導体化学センサによる pH 測定を応用し、定電位分極や自然電位測定などの電気化学測定による試料電流や電位の測定と、半導体化学センサによる交流光電流の測定を同時におこない、電位、電流、すきま内 pH の実測データをもとに、人工海水中における SUS304 ステンレス鋼のすきま腐食進展および再不働態化挙動の解明を目指した。

2. 半導体化学センサのすきま腐食研究への適用

腐食が発生・進展するすきま部の pH を直接測定するために、半導体化学センサによる交流光電流測定システムを構築し、その性能評価とすきま腐食研究への適用の可能性について検討した。半導体化学センサ

(以後、センサとよぶ)は $200\mu\text{m}$ の n 型 Si 半導体上に、酸化膜と窒化膜をそれぞれ 50nm 成膜した後、センサ裏面にオーミックコンタクト電極の金属膜を蒸着して作製した。本センサを用いた交流光電流(以後、 I_p と表記する)の測定には、変調光の光源に直径約 3mm の赤色 LED を利用し、バイアス電圧(以後、 V_b と表記する)を連続的に変化させながら交流光電流を測定することで I_p - V_b 曲線を取得した。この曲線を規格化し、 I_p が最大値の 2 分の 1 となる V_b を pH 変化に伴うパラメータ V_b' として採用し、pH 換算に用いた。腐食進展中のすきま内環境を想定し、人工海水に SUS304 ステンレス鋼の主要成分である Fe^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Ni^{2+} を $0.01\sim 3\text{ mol dm}^{-3}$ 添加した金属イオン添加溶液と、これらの溶液と同 pH になるように ASW に濃塩酸を添加した金属イオン無添加溶液を調整し、各溶液の I_p - V_b 曲線を取得し比較した。その結果、金属イオンの有無によらず溶液の pH が同一であれば I_p - V_b 曲線はほぼ等しく、pH の低下にともないバイアス電圧軸負方向へシフトした。

図 1 にガラス電極で測定した各溶液の pH と V_b' との関係を示す。pH と V_b' を直線近似することで得られた pH 変化に伴う V_b' のバイアス電圧軸方向へのシフト量 (X) は、 $59\text{mV}\cdot\text{pH}^{-1}$ となり、Nernst 式から導出される理論値と一致した。この結果から、本研究で用いたセンサで測定される pH は、SUS304 ステンレス鋼由来の金属イオンや Cl^- の影響を受けず、半導体化学センサによる pH 測定手法は濃厚金属塩化物環境となるすきま内にも適用可能であることが確認された。

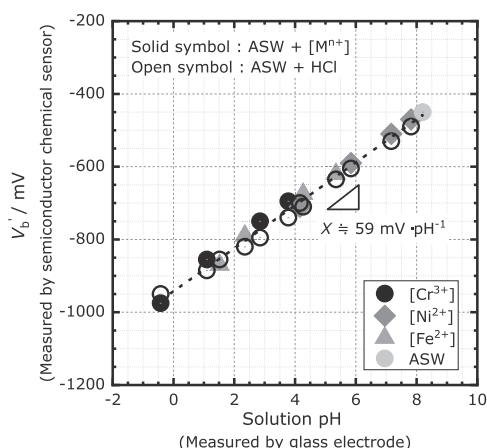


図1 金属イオン添加および無添加溶液の V_b' の pH 依存性²⁾。

3. 腐食進展過程における金属溶解とすきま内 pH 変化^{2,3)}

すきま腐食進展過程の金属溶解とすきま内 pH 変化の関係について検討した。SUS304 ステンレス鋼の丸棒 (18.65Cr-8.11Ni-1.84Mn-0.027S) を、直径 12mm のロッド型形状に加工したものを測定試料とした。試料は予めアセトン中で超音波洗浄した後、50℃、30%の硝酸中で不働態化処理をおこなった。

図2に定電位分極によるすきま腐食試験と交流光電流測定による I_p - V_b 曲線の測定系セットアップを示す。定電位分極によるすきま腐食試験では、すきま形成材にセンサを用い、試験直前に試料がセンサと接する断面を湿式 #1000 で研磨した後、試験溶液 40ml を満たしたセル内のセンサ上に試料の研磨面が接するように設置し、金属/センサすきまを形成した。この状態で、定電位分極中の試料電流とセンサによる交流光電流信号の同時測定をおこなうことで、すきま腐食が進展している状態のすきま内 pH (pH in the crevice、以後 pH_c と表記する) の変化をリアルタイムで捉えることが可能となる。一連の実験は、対極に白

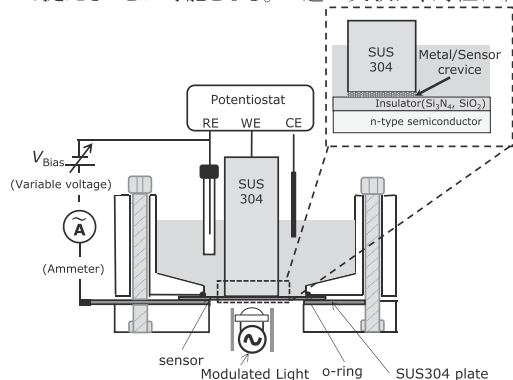


図2 測定系のセットアップ²⁾。

金、参照電極に飽和銀/塩化銀電極を用いて、室温、大気開放下でおこなった。

図3に実験結果の例として、人工海水中で $E=349\text{mV vs SHE}$ (以後、電位は単に mV で表記する) で定電位分極した場合の試料電流と pH_c の時間変化をそれぞれ示す。定電位分極直後は時間の経過とともに電流が低下し、これは不働態皮膜の成長によると考えられた。また試料電流が増加に転じた時間をすきま腐食発生時間 (incubation time、以後 t_{INC} と表記する)⁴⁾ とすると、 t_{INC} 以降、時間の経過とともに試料電流は増加し、電流増加に伴って pH_c は低下し、電流がほぼ一定値となると pH_c は $pH_c < 0$ の一定値で推移した。本実験によって、試料電流と pH_c の変化が相互に関連し合い、腐食進展にともなう電流増加によって pH_c が低下する挙動を実すきま部で捉えることが可能となった。

人工海水と同様に、1/10 人工海水中において $E=349\text{mV}$ の同一の電位条件で定電位分極した場合、人工海水中に比べて腐食の発生・進展に時間を要した。これは溶液の電気伝導率が影響しているものと考えられる。しかし、すきま内全体に腐食が進展したと推定される状態のすきま内は、人工海水および 1/10 人工海水中ともに $\text{pH} < 1$ の低 pH 環境となることが明らかとなった。この腐食進展にともなう pH 低下は、すきま内に溶出した SUS304 ステンレス鋼に由来する Cr^{3+} の加水分解反応⁵⁾ に加え、活量係数 (γ_{H^+}) の増大^{6,7)} やクロリド錯体の形成とその加水分解反応によると考えられた⁵⁻⁸⁾。

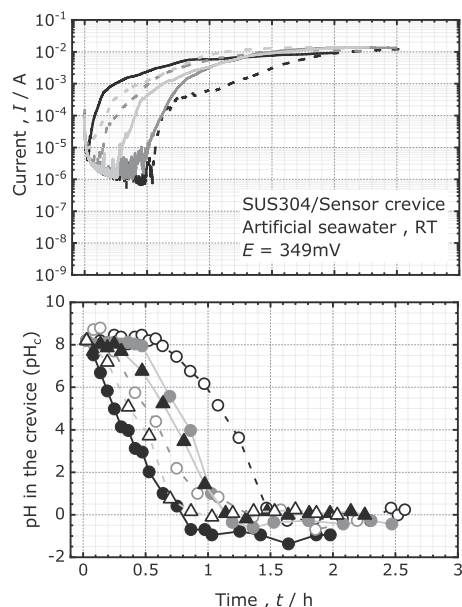


図3 人工海水中における $E=349\text{mV}$ 定電位分極時の試料電流と pH_c の時間変化²⁾。

4. 再不動態化過程における金属溶解とすきま内 pH 変化³⁾

すきま腐食に関与する反応は、①金属溶解反応、② Cr^{3+} の加水分解反応(pH 低下)、③低pH化したすきま内で生じる水素の還元反応(この反応をカソード反応とするすきま内で完結する腐食を内部水素発生腐食とよぶ)、その他すきま外表面で生じる溶存酸素の還元反応や不動態保持電流に相当する金属溶解反応、すきま内溶液のすきま外への拡散・希釈が挙げられる。一旦すきま内全体に腐食が進展した後、腐食が進展し続けるか、再不動態化に向かうか否かは、上記反応のうち、主に②の反応による H^+ の生成 ($\text{Cr}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CrOH}^{2+} + \text{H}^+$)⁵⁾ と、③の反応による H^+ の消費 ($\text{H}^+ + \text{e}^- \rightarrow 1/2\text{H}_2$) の大小で決まると考えられる。

再不動態化過程を考察する上で重要となる内部水素発生腐食は、通常の電気化学測定では検出できない。そこで、 $E=349\text{mV}$ で定電位分極することにより、一旦すきま腐食を発生・進展させた後、開回路状態とする実験をおこない、 pH_c と自然電位の時間変化からすきま内で生じる反応について検討した。

図 4 に定電位分極停止後の自然電位と pH_c の変化を示す。定電位分極停止後、 H^+/H_2 の平衡電位に沿うように pH_c は上昇、試料電位は卑化したことから、内部水素発生腐食に伴う H^+ の消費とすきま内溶液のすきま外への拡散・希釈が生じていたものと考えられる。さらに、 pH_c が $2.5 \sim 3.0$ まで上昇すると pH_c と試料電位の関係は H^+/H_2 の平衡電位から外れ、腐食の進展から再不動態化に転じたものと考えられた。この pH は、Cr の電位-pH 図上で水酸化物形成が可能な pH であり、不動態化が開始されたものと推定される。なお、 $\text{pH}_c < 3.0$ の領域において、 pH_c の時間変化から求めた内部水素発生腐食に伴う pH の上昇速度 (R_{pH}) は $2.02 \times 10^{-4} \text{ pH} \cdot \text{s}^{-1}$ と見積もられた。さらに内部水素発生腐食に伴う電流密度 (current density due

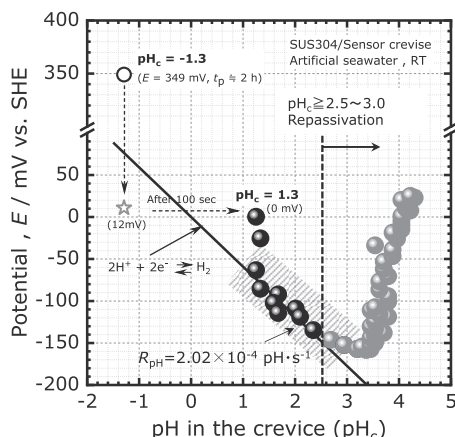


図 4 人工海水中における $E=349\text{mV}$ 定電位分極停止後の電位と pH_c の関係³⁾。

to inner crevice corrosion caused by hydrogen generation reaction inside the crevice、以後、 i_{in} と表記する) i_{in} は $4.49 \times 10^{-(5+\text{pH}_c)}$ と推定され、 R_{pH} から i_{in} の推定が可能となった。

また、 $E=349\text{mV}$ における定電位分極ですきま内全体に腐食を進展させた後、電位を変更する二段定電位分極の実験をおこない、電位、電流密度、 pH_c の時間変化を測定した。腐食速度が十分に小さい $0.1\text{mm} \cdot \text{y}^{-1}$ に相当する電流密度 $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ を腐食進展／再不動態化の閾値として、電流密度と pH_c の関係から、再不動態化電位 (Repassivation potential、以後 E_R と表記する)、再不動態化 pH (Repassivation pH、以後 pH_R と表記する) を求めた。その結果、SUS304 ステンレス鋼の人工海水および 1/10 人工海水中における E_R は、それぞれ 80mV 、 120mV 、 pH_R は両環境ともに $2.5 \sim 3.0$ と推定された。

図 5 に、二段定電位分極の実験で得られた人工海水中における電位、外部で検出可能な電流密度 (以後、 i_{out} と表記する) および pH_c の関係を示す。 i_{out} と pH_c の関係は、 $\text{pH}_c = 1.84 - \log(i_{\text{out}})$ で示され、 i_{out} と pH_c の実測値の傾向とよく一致した。また、人工海水中におけるすきま腐食臨界電流密度 (以後、 $i_{\text{out,crit.}}$ と表記する) は、 $\text{pH}_c = 2.5$ のとき $i_{\text{out,crit.}} = 4.52 \times 10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ と見積もられた。

また、同図において、 $i_{\text{out}} = 10^{-2} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ での pH_c は、この関係から大きく低下しているが、すきま腐食進展に伴う活量係数 (γ_{H^+}) の増大^{6,7)} や、クロリド錯イオンの生成とその加水分解反応などが pH_c の低下に寄与している⁶⁻⁸⁾ ことによると考えられる。さらに、腐食進展／再不動態化の閾値を $10^{-5} \text{ A} \cdot \text{cm}^{-2}$ 、 $\text{pH}_R = 3.0$ と定義すると、その変化挙動は領域 I ～ III に分類される。領域 I ($E > E_R$) では、 i_{out} が $i_{\text{out,crit.}}$ よりも大きく、かつ、 pH_c も pH_R より低いことから、すきま腐食が継続していたものと考えられる。一方、 $E < E_R$ となる領域 II

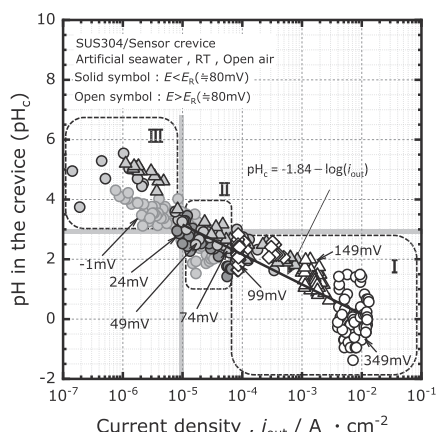


図 5 人工海水中における i_{out} と pH_c の関係³⁾。

では、 i_{out} が $i_{out,crit.}$ よりも小さく、 pH_c の上昇を伴いながら再不働態化(領域Ⅲ)に至ったものと考えられる。

4. 半導体化学センサを用いたすきま内電位分布の推定⁹⁾

半導体化学センサの I_p - V_b 曲線は、センサ表面の電位に応じてバイアス電圧軸方向にシフトする特徴がある。金属/センサすきま構造を形成した状態で定電位分極と同時に交流光電流測定によって I_p - V_b 曲線を測定した場合、センサに印加される電圧は外部から印加するバイアス電圧とすきま内に生じる IR drop が重畳されることを利用し、 I_p - V_b 曲線の変曲点(以後、 V_{inf} と表記する)の分布から 1/100 および 1/10 人工海水中におけるすきま内電位分布を推定した。

図 6 に、 I_p - V_b 曲線をもとに解析した 1/100 および 1/10 人工海水中における $E=349mV$ の定電位分極開始直後($t=145s$)の電位分布を示す。試料端部(R)を基準とした場合、電位分布は試料端部から試料中央に向かうほど高く、さらにこの電位分布は試験溶液の電気伝導率に依存し、電気伝導率が小さく、溶液抵抗が大きいほど IR drop が大きくなることを実すきま部で確認した。さらに、 t_{NCU} 以降も定電位分極を継続すると、すきま腐食の進展に伴う試料電流の増加とともに V_{inf} の一部が負側に大きく変化した結果も得られており、これは、すきま腐食進展に伴う pH 低下を反映したものと考えられる。以上の結果から、試験溶液の電気伝導率が低い系では、定電位分極と同時に I_p - V_b 曲線を測定することで、①すきま腐食発生前はすきま内に生じる電位分布の推定、②腐食発生後は腐食進展に伴うすきま内の pH 低下、の 2 つの評価が可能となることを実験で示した。さらに、すきま間隔推定モデルを提案し、センサ上に設置した試料のすきま内電位分布と、定電位分極時にすきま内から流れる試料の直流アノード電流から、そのすきま

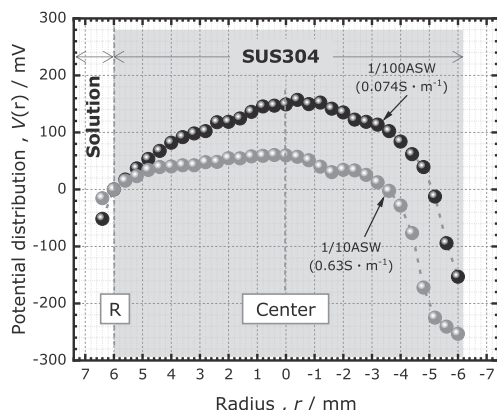


図 6 $E=349mV$ 定電位分極直後の金属/センサすきま部の電位分布⁸⁾。

間隔を 12 μm と推定した。この値は、エタノール重量法で測定した平均すきま間隔 (10 μm) と近く、本すきま間隔推定モデルの妥当性が検証された。

5. まとめ

本研究で作製した半導体化学センサを用いて測定される pH は、 Fe^{2+} 、 Cr^{3+} および Ni^{2+} の影響を受けず、半導体化学センサによる pH 測定手法は濃厚金属塩化物環境となるすきま内の pH 測定にも適用可能であることを実験で明らかにした。

また、定電位分極と半導体化学センサによる I_p - V_b 曲線の測定を同時に行うことで、すきま腐食進展、再不働態化過程における金属溶解と pH_c の関係を捉えることが可能となった。その結果、人工海水および 1/10 人工海水中において、すきま内全体に腐食が進展した状態のすきま内は $pH_c < 1$ の低 pH となること、 pH_c が 2.5~3.0 まで上昇すると腐食進展から再不働態化に転じることが明らかとなった。

再不働態化挙動を考察する上で重要となる内部水素発生腐食は、すきま内で腐食反応が完結するため、この反応に伴う電流密度 (i_{in}) は通常の電気化学測定では実測できない。しかし、すきま腐食進展後、開回路状態としたときの pH_c の上昇速度 (R_{pH}) からその推定が可能となった。さらに pH_c が 2.5 の場合、すきま腐食臨界電流密度 ($i_{out,crit.}$) は人工海水中で $4.52 \times 10^{-5} A \cdot cm^{-2}$ と見積もられた。

さらに、センサの表面電位応答性を利用することで、すきま腐食発生前の時間領域ではすきま内電位分布の推定、すきま腐食発生後は pH 変化の 2 つの評価が可能となることを示した。

文献

- 1) 腐食防食学会, 材料環境学入門, 丸善, (2015) 34.
- 2) K. Nose, H. Kajimura, K. Miyamoto, and T. Yoshinobu, *Zairyo-to-Kankyo*, **69** (2020) 40.
- 3) K. Nose, R. Matsuhashi, H. Kajimura, K. Miyamoto, and T. Yoshinobu, *Zairyo-to-Kankyo*, **70** (2021, in press).
- 4) M. Sakiya, R. matsuhashi, T. Matsuhashi, and A. Takahashi, *Zairyo-to-Kankyo*, **58** (2009) 378.
- 5) Y. Fukaya, T. Shinohara, *Proc. JSCE Materials and Environments 2007*, JSCE (2007) C-306.
- 6) M. Takahashi, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **21** (1972) 199.
- 7) M. Takahashi, *Boshoku-Gijutsu* (presently *Zairyo-to-Kankyo*), **23** (1974) 625.
- 8) H. Ogawa, M. Nakata, I. Itoh, Y. Hosoi, and H. Okada, *Testu-to-Hagane*, **66** (1980) 1385.
- 9) K. Nose, K. Miyamoto, and T. Yoshinobu, *Sensors*, **20**, article no.2873 (2020).